

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-082087

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C30B 29/24

C30B 15/00

C30B 17/00

G02F 1/35

(21)Application number : 05-227020

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1993

(72)Inventor : HOUA CHIYUN ZEN
CHIYON TAU CHIYON
REON CHIYUU RIMU
KUMAGAI HIROHIKO
HIRANO MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF OXIDE SINGLE CRYSTAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To control the growing shape of a perovskite-type oxide single crystal for elements such as optical wavelength conversion element and to improve the processing yield of the element.

CONSTITUTION: A perovskite-type oxide single crystal having a general formula ABO_3 (A is Li, K or Na and B is Nb or Ta or A is Ba and B is Ti) is produced by TSSG process by growing the crystal in a specific direction, pulling up the most part of the grown crystal until the crystal is brought into contact with the hot solution at a part of the bottom of the crystal, and continuing the growth of new crystal from the contacting part of the crystal and the solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-82087

(43)公開日 平成7年(1995)3月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/24		8216-4G		
15/00	Z			
17/00				
G 0 2 F 1/35	5 0 5	9316-2K		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-227020

(22)出願日 平成5年(1993)9月13日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 ホウア・チュン・ゼン

シンガポール国 0410, ギルマン ハイ
ツ, ブロック1E #02-42

(72)発明者 チョン・タウ・チョン

シンガポール国 1542, ジャランレンダ
ン, 6

(72)発明者 レオン・チュウ・リム

シンガポール国 2159, キスミスプレイ
ス, 14

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

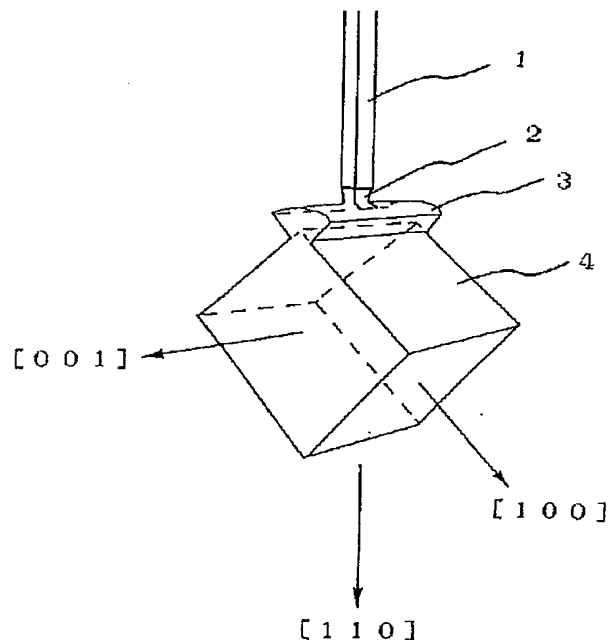
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物単結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】光波長変換素子等の素子用のペロブスカイト型酸化物単結晶の成長形状の制御と素子加工歩留の向上。

【構成】一般式 ABO_3 ($A=Li, K, Na, B=Nb, Ta$, あるいは $A=Ba, B=Ti$)のペロブスカイト型酸化物単結晶をTS SG法で製造する際、結晶を特定方向に成長させた後結晶が高温溶液と底部の一部で接触する状態までその大部分を溶液より引き抜き、結晶と溶液の接触部分より新たに結晶成長を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 ABO_3 ($A=Li, K, Na, B=Nb, Ta$, あるいは $A=Ba, B=Ti$)で表されるペロブスカイト型酸化物単結晶を、原料の高温溶液に種子結晶を接触させ、前記種子結晶を回転させながら徐々に結晶成長させて製造する方法であって、結晶を特定方向に成長させた後、成長した結晶が高温溶液と底部の一部分で接触する状態となるまで結晶の大部分を高温溶液より引き上げ、その後結晶と高温溶液の接触部分より新たに結晶成長を開始させることを特徴とする酸化物単結晶の製造方法。

【請求項2】前記一般式 ABO_3 が $KTa_xNb_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$)で表されるペロブスカイト型酸化物単結晶である請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項3】種子結晶の方位を立方晶系ペロブスカイト型構造における $[110]$ 方位である $[110]_c$ とする請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項4】前記特定方向を立方晶系ペロブスカイト型構造における $[001]$ 方位と $[00-1]$ 方位である $[001]_c$ 方位と $[00-1]_c$ 方位とした請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項5】種子結晶を原料の高温溶液に接触させた後、 $0.06 \sim 0.10 \text{ mm/h}$ の速度で種子結晶を引き上げ、種子結晶より細い結晶部分を $1 \sim 3 \text{ mm}$ 形成する請求項1記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項6】種子結晶の原料の高温溶液からの引き上げを停止した状態で、結晶を前記特定方向に成長させる請求項5記載の酸化物単結晶の製造方法。

【請求項7】前記特定方向に所定長の結晶を育成した後、結晶の底部の一部分と高温溶液とが接触する状態となるまで $1 \sim 20 \text{ mm/h}$ の速度で結晶の大部分を溶液より引き上げ、結晶と高温溶液の接触部分より新たに結晶を成長させることにより、前記特定方向の所定長を厚みとする結晶を育成する請求項6記載の酸化物単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、波長変換用の非線形光学結晶、あるいはフォトリフレクティブ結晶として、 $KNbO_3$ 結晶や $BaTiO_3$ 結晶などのペロブスカイト型酸化物単結晶が注目を集めている。これらの結晶はTSSG法 (Top Seeded Solution Growth Method) と呼ばれる方法で育成される。TSSG法は、種結晶を高温の溶液につけたまま融液温度を徐々に下げ、種結晶の周りに結晶を析出させる溶液成長の一つであり、種結晶を 0.2 mm/h 程度で引き上

げる場合と、種結晶を引き上げない場合とがある。

【0003】一般に溶液成長の結晶がそうであるように、TSSG法によると結晶は晶癖と呼ばれる特定の結晶面で囲まれたような形で成長することが多い。これは、結晶成長機構が沿面成長と呼ばれる特定の結晶面に沿って原子が配列していく機構をとるためである。特に、育成温度において立方晶系ペロブスカイト型構造をとるものは、 $\{100\}_c$ (立方晶系ペロブスカイト型構造における (100) 面およびこれと等価な面)で囲まれた立方体、あるいは直方体の形状に成長する。

【0004】この方法により製造された結晶は以下のような特徴を有する。

(1) 成長する際の形状を自由に制御することが難しく、前記晶癖によって規制された形状を呈する。

(2) 常に特定の結晶面で囲まれた形で成長し、異なる成長面の接合部はセクターバウンダリーと呼ばれ、他の部分と光学的性質が異なる。

したがって、実際の光学素子を製作するうえで、大型素子作製の困難性、歩留の低下、素子性能の低下などの問題があった。

【0005】前記(1)及び(2)について、より具体的に $KNbO_3$ 結晶の育成を例にとって説明する。TSSG法による $KNbO_3$ 単結晶の育成の難しさと問題点は、ウ・キンらによる文献"Progress in $KNbO_3$ Growth", Journal of Crystal Growth, Vol. 78 (1986) pp431-437などに詳しい。

【0006】 $KNbO_3$ 結晶は、結晶成長温度 1050°C 付近では前記の立方晶系ペロブスカイト型構造をとる。したがって、 $KNbO_3$ 結晶は基本的には $\{100\}_c$ 面で囲まれた形に成長する。TSSG法の場合は、種結晶の方位 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ によって図8に示すような形状に結晶は成長するため、結晶の形状を制御するのは難しい。

【0007】また、セクターバウンダリーには屈折率の不均一が生じるため、良質な光学素子は切り出せない。例えば、従来の方法で種子結晶を $[110]_c$ 方位として育成した結晶は、図9に示すようにセクターバウンダリー6が複雑で、このセクターバウンダリー6を避けようとすると加工の工程が複雑になること、加工中の無駄が多くなること、大きな素子を作製するのが難しいこと等の問題があった。

【0008】ここで、以下の図1～図10の全ての図において同様の部品及び部位には同じ符号を付しており、個々の図における説明は省略する。図1～図9において、1は種子結晶で、2は種子結晶1より結晶がわずかに成長してできた首状部で、3は第1段階育成結晶で、4は第2段階育成結晶で、5は結晶欠陥で、6はセクターバウンダリーで、7は溶液表面である。また図10において、8は種子結晶1のホルダーとしてのアルミナセ

ラミック管で、9は結晶原料を収納する白金ルツボで、10は白金ルツボ9を載置するセラミック耐火物で、11は結晶原料を加熱溶融させる抵抗加熱ヒーターで、12は原料溶液で、13は結晶である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の有する前述の欠点を解消することを目的とするものであり、TSSG法による酸化物単結晶製造技術において結晶を望ましい形状に制御育成する方法を新規に提供し、さらに結晶中のセクターバウンダリーを最小にし、大型素子の作製と歩留の向上を可能とする酸化物単結晶の製造技術を新規に提供するものである。

【0010】また、本発明によれば、 KNbO_3 、結晶や BaTiO_3 、結晶などの、結晶成長温度から室温に冷却されるまでに構造が変化する結晶において発生していた徐冷時の結晶の割れ、双晶の発生等の問題点を解消することが可能となる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、一般式 ABO_3 、($\text{A} = \text{Li}$ 、 K 、 Na 、 $\text{B} = \text{Nb}$ 、 Ta 、あるいは $\text{A} = \text{Ba}$ 、 $\text{B} = \text{Ti}$)で表されるペロブスカイト型酸化物単結晶を、原料の高温溶液に種子結晶を接触させ、前記種子結晶を回転させながら徐々に結晶成長させて製造する方法であって、結晶を特定方向に成長させた後、成長した結晶が高温溶液と底部の一部分で接触する状態となるまで結晶の大部分を高温溶液より引き上げ、その後結晶と高温溶液の接触部分より新たに結晶成長を開始させることを特徴とする酸化物単結晶の製造方法を提供するものである。

【0012】また、本発明における好ましい態様としては、前記一般式 ABO_3 が $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ 、($0 \leq x \leq 1$)で表されるペロブスカイト型酸化物単結晶であることを特徴とする。

【0013】さらに、本発明における好ましい態様として、種子結晶の方位を立方晶系ペロブスカイト型構造における $[110]$ 方位である $[110]_{pc}$ とすることを特徴とする。また、前記特定方向を立方晶系ペロブスカイト型構造における $[001]$ 方位と $[00-1]$ 方位である $[001]_{pc}$ 方位と $[00-1]_{pc}$ 方位としたことを特徴とする。ここで、本発明において $[00-1]$ 方位は $[001]$ 方位と正反対の方位を意味するものである。

【0014】他の本発明における好ましい態様として、種子結晶を原料の高温溶液に接触させた後、 $0.06 \sim 0.10 \text{ mm/h}$ の速度で種子結晶を引き上げ、種子結晶より細い結晶部分を $1 \sim 3 \text{ mm}$ 形成することを特徴とする。また、種子結晶の原料の高温溶液からの引き上げを停止した状態で、結晶を特定方向に成長させるようにしてもよい。さらに、特定方向に所定長の結晶を育成し

た後、結晶の底部の一部分と高温溶液とが接触する状態となるまで $1 \sim 20 \text{ mm/h}$ の速度で結晶の大部分を溶液より引き上げ、結晶と高温溶液の接触部分より新たに結晶を成長させることにより、前記特定方向の所定長を厚みとする結晶を育成するようにしてもよい。

【0015】前記 $0.06 \sim 0.10 \text{ mm/h}$ の速度は、結晶成長速度が遅くなるように溶液の過飽和度を小さく、すなわち溶液の徐冷速度を 0.1°C/h 以下に保ち、この成長速度でも種子結晶が溶液から離れず結晶成長を維持できる低速という意味で好ましい。前記 $1 \sim 3 \text{ mm}$ の細い結晶部分は、種子結晶から伝播する欠陥が成長すべき結晶にまで及ぶのを防ぐのに十分な長さとして好ましい。前記 $1 \sim 20 \text{ mm/h}$ の速度は、結晶の成長速度が引き上げ速度に追いつかず、かつ溶液からの急激な引き抜き、急冷による熱歪みを結晶に与えない速度という意味で好ましい。

【0016】

【作用】一般に溶液成長の結晶がそうであるように、TSSG法によると結晶は晶癖と呼ばれる特定の結晶面で囲まれたような形で成長することが多い。これは、結晶成長機構が沿面成長と呼ばれる特定の結晶面に沿って原子が配列していく機構をとるためである。特に、育成温度において立方晶系ペロブスカイト型構造をとるものは、 $\{100\}_{pc}$ で囲まれた立方体あるいは直方体の形状に成長する。

【0017】本発明者らの実験によると、各成長面の平均線成長速度は、炉内の温度分布、成長面の向き、引き上げ速度によって影響を受けることが分かった。

【0018】特に、本発明者らの実験によると、種子結晶を $[110]_{pc}$ とする場合、引き上げを行わずに溶液温度を下げて行くと、4面が等価な面であるにもかかわらず、図5のように $[001]$ と $[00-1]$ の2方向に結晶が成長しやすいことが分かった。反対に、引き上げ速度がある程度速くなると、この2方向の成長は抑制され、 $[100]$ と $[010]$ の2面の成長が促進されることが分かった。

【0019】したがって、この $[001]$ と $[00-1]$ の2方向に結晶を成長させた後、結晶の引き上げを開始することにより、結晶の厚さをこの2面間の長さとしてできる。

【0020】また、図6に示すように、 $[001]$ と $[00-1]$ 2方向に成長させた結晶の大部分を溶液より引き上げ、溶液と結晶底部の一部分とが接触する状態にする。その後図7に示すように、結晶と溶液の接触部分より新たに結晶の引き上げ成長を開始すると、図1に示すような形状の結晶が得られる。すなわち、図2に示すように、種子結晶との接合部より発生した結晶欠陥が、次の段階で成長させる結晶に伝播するのを防ぐ。

【0021】図4に示すように第1段階の結晶を成長させる前に種子結晶1より細い首状部2を作れば、さらに

結晶欠陥の伝播を防ぐ効果を高めることができる。また、2段階目の結晶成長において結晶の成長面を2面に限定できるので、図3に示すように成長面と成長面に挟まれたセクターバウンダリーが、結晶の中央縦方向の1枚になる。

【0022】

【実施例】

(実施例1)以下に、 KNbO_3 結晶の育成を例にして、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0023】図10はTSSG法による結晶製造装置の基本構成を示す側断面図である。抵抗加熱ヒーター11を内蔵する炉は内径約10cmで、1500℃までの加熱が可能である。白金ルツボ9は内径6cm、深さ7cmで容積約150cm³であり、セラミック耐火物10上に置かれる。

【0024】出発原料は純度99.5%の無水 K_2CO_3 を195.51g、純度99.99%の無水 Nb_2O_5 を340.25g混合する。この混合比は、 K_2CO_3 と Nb_2O_5 のモル比で、52.5モル%対47.5モル%である。

【0025】前記混合原料を150cm³白金ルツボ9に入れる。種子結晶1は、3mm×3mm×16mmの各柱状 $[110]_c$ 方位の KNbO_3 を用いる。それをアルミナセラミック管8製の種子結晶ホルダーに固定し、白金ルツボ9上に位置させる。

【0026】電気炉を昇温して原料を溶解し、1060℃から1065℃の種付け温度に調節する。溶液温度が種付けに適当な温度になったら、種子結晶1を10rpmで回転させながら、徐々に下げて原料溶液12の表面に接触させる。種付け後は接触した KNbO_3 種子結晶1が、溶けて溶液から離れもせず明らかな成長もしない温度になるように調節し、6時間保持する。

【0027】0.1℃/hで冷却しながら0.08mm/hで引き上げ、長さ2mmの首状部分を育成する。首作り終了後、冷却速度は一定のまま引き上げを停止し、第1段階の育成を始める。引き上げを行わないで長時間置くことにより、 $[001]$ および $[00-1]$ 方向を優先的に成長させることができる。 $[001]$ 、 $[00-1]$ 方向に20mm程度(結晶の厚み)に成長したら、温度一定のまま溶液12より9mm/hの速度で引き上げる。この際、結晶13と溶液12の接触を保ちながら、結晶13と溶液12の接触面積を最小にする。

【0028】結晶13と溶液12の接触面積を最小にした後、第2段階の育成を始める。第1段階の成長と同じ冷却速度、回転速度を保ちながら、引き上げ速度を0.14mm/hにする。これにより結晶は $[001]$ 、 $[00-1]$ 方向の成長を抑制しながら、 $[100]$ 、 $[010]$ 方向のみの結晶成長が可能になる。第2段階成長で $[100]$ 、 $[010]$ 方向に30mmになったとき、第1段階と同じ9mm/hで溶液12より結晶1

3を完全に引き抜き、結晶成長を終了する。

【0029】結晶の徐冷は、結晶成長温度から550℃まで15℃/h、550℃から室温まで8℃/hで行う。冷却後第2段階結晶部分の大きさ20mm×30mm×30mm、80g程度の結晶が得られた。この結晶から、これまでセクターバウンダリーの存在により切り出せなかった、最大12mm×12mm×20mmの光学素子用の結晶に加工できた。

【0030】(実施例2)実施例1と同じ炉を用いた $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 結晶の育成について以下に説明する。

【0031】出発原料は純度99.5%の無水 K_2CO_3 を195.51gと、純度99.99%の無水 Ta_2O_5 を282.83gと、純度99.99%の無水 Nb_2O_5 を170.13gを混合する。この混合比は K_2CO_3 と Ta_2O_5 と Nb_2O_5 のモル比で、52.5モル%対27.75モル%対27.75モル%である。これは、 $\text{KTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ($x=0.5$)にフラックスとして K_2O を5モル%添加したことになる。

【0032】混合原料を150cm³白金ルツボ9に入れる。種子結晶は、3mm×3mm×16mmの角柱状 $[110]_c$ 方位の KTaO_3 を用いる。アルミナセラミック管製種子結晶ホルダーに固定し、ルツボ上に位置させる。電気炉を1400℃まで昇温して原料を溶解し、1250℃から1255℃の種付け温度に調節する。溶液温度が種付けに適当な温度になったら、種子結晶を10rpmで回転させながら徐々に下げて、溶液表面に接触させる。

【0033】種子結晶に用いる KTaO_3 は成長させようとする結晶組成より高い溶解温度を持つので、実施例1の KNbO_3 結晶を育成するために KNbO_3 を種子結晶とした場合と異なり、種付け後結晶が溶けて溶液から離れることは少ない。この場合は、種付け後種となる KTaO_3 結晶から明らかな成長をしない温度になるように調節し、2時間保持する。

【0034】種子結晶を引き上げずに0.2℃/hで冷却しながら、結晶が成長し始めるのを待つ。種子結晶から結晶が成長を開始したら、0.1℃/hで冷却しながら、0.08mm/hで引き上げ、長さ2mmの首状部分を育成する。

【0035】首状部分の育成終了後冷却速度は一定のまま、引き上げを停止し、第1段階の育成を開始する。引き上げを行わないで長時間置くことにより、 $[001]$ 及び $[00-1]$ 方向を優先的に成長させることができる。 $[001]$ 、 $[00-1]$ 方向に10mm程度(結晶の厚み)に成長したら、温度一定のまま溶液より9mm/hの速度で引き上げる。この際、結晶と溶液の接触を保ちながら結晶と溶液の接触面積を最小にする。

【0036】結晶と溶液の接触面積を最小にした後、第2段階の育成を始める。第1段階の成長と同じ冷却速

度、回転速度を保ちながら、引き上げ速度を0.14 m/hにする。これにより結晶は[001]、[00-1]方向の成長を抑制しながら、[100]、[010]方向のみの結晶成長が可能になる。第2段階成長で[100]、[010]方向に25mmになったとき、第1段階と同じ9mm/hで溶液より結晶を完全に引き抜き、結晶成長を終了する。

【0037】結晶の徐冷は、結晶成長温度から室温まで10℃/hで行う。これにより、第2段階結晶部分の大きさ10mm×25mm×25mm、70g程度の結晶が得られた。結晶組成は、ほぼ $\text{KTa}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ ($x=0.2$)であった。この結晶から、最大5mm×5mm×10mmの光学素子が加工できた。

【0038】

【発明の効果】本発明による結晶製造は、以上のように2方向に結晶を成長させた後、結晶の引き上げを開始し、結晶の厚さ、長さ等形状を制御できるので結晶原料の無駄が少ない。

【0039】最初に成長する部分と2段階目で成長する部分の接触面積が小さいので、種子結晶から発生した結晶欠陥を最初の結晶で止め、2段階目で成長させる結晶に伝播させずに済み良質な結晶が得られる。したがって、たとえば結晶の種付け時に導入された結晶欠陥によって結晶が割れても、割れは一段目の結晶で食い止められ、2段目の結晶には伝播しない。また、双晶なども伝播しにくい。

【0040】第1段階の結晶を成長させる前に種子結晶より細い首状の部分を作れば、さらに結晶の結果の伝播を防ぐ効果を高めることができる。

【0041】また、第2段階目の結晶成長において結晶の成長面を2面に限定できるので、図3に示すように成長面と成長面に挟まれたセクターバウンダリーが結晶の中央縦方向の1枚になり、結晶を加工する工程が単純化できる。その結果、結晶を利用した光学素子の歩留が向上し、大型素子の切り出しが可能となる等の優れた効果が生じる。

【図面の簡単な説明】

*

*【図1】本発明の実施例を示し、育成される結晶の斜視図。

【図2】本発明の実施例を示し、育成される結晶における結晶欠陥の伝播を説明するための側断面図。

【図3】本発明の実施例を示し、育成される結晶中に形成されるセクターバウンダリーを説明するための斜視図。

【図4】本発明の実施例を示し、育成工程における首状部結晶の正面図(a)と側面図(b)。

【図5】本発明の実施例を示し、第1段階の結晶育成工程における結晶の正面図(a)と側面図(b)。

【図6】本発明の実施例を示し、第1段階の結晶引き抜き工程における結晶の正面図(a)と側面図(b)。

【図7】本発明の実施例を示し、第2段階の結晶育成工程における結晶の正面図(a)と側面図(b)。

【図8】TSSG法による KNbO_3 結晶育成における種子結晶の方位と結晶形状を説明するための斜視図。

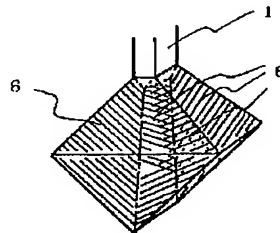
【図9】従来法により[110]₀₀方位で育成した結晶中に形成されるセクターバウンダリーを説明するための斜視図。

【図10】TSSG法による結晶製造装置の基本構成の断面図。

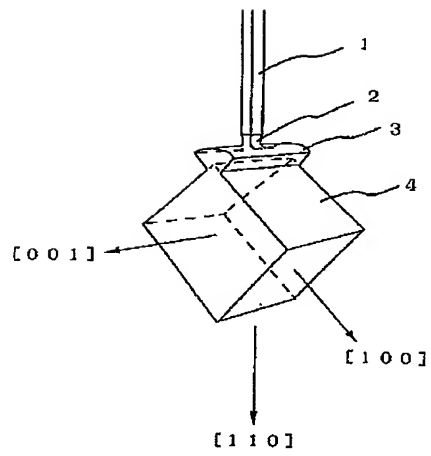
【符号の説明】

- 1：種子結晶
- 2：首状部
- 3：第1段階育成結晶
- 4：第2段階育成結晶
- 5：結晶欠陥
- 6：セクターバウンダリー
- 7：溶液表面
- 8：アルミナセラミック管
- 9：白金ルツボ
- 10：セラミック耐火物
- 11：抵抗加熱ヒーター
- 12：原料溶液
- 13：結晶

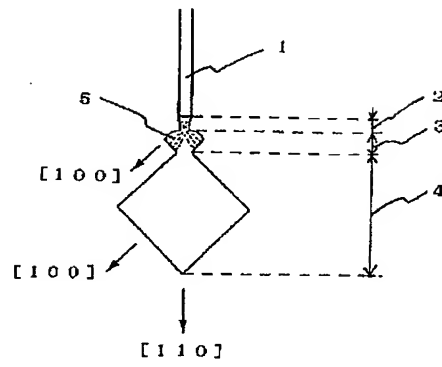
【図9】



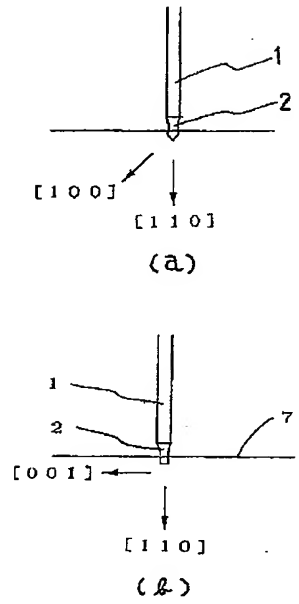
【図1】



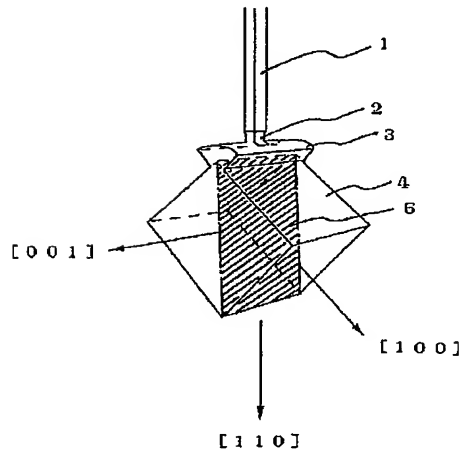
【図2】



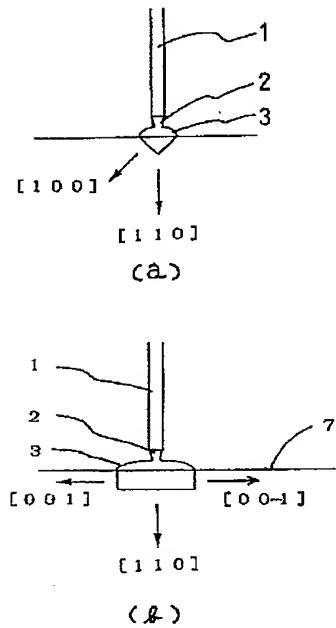
【図4】



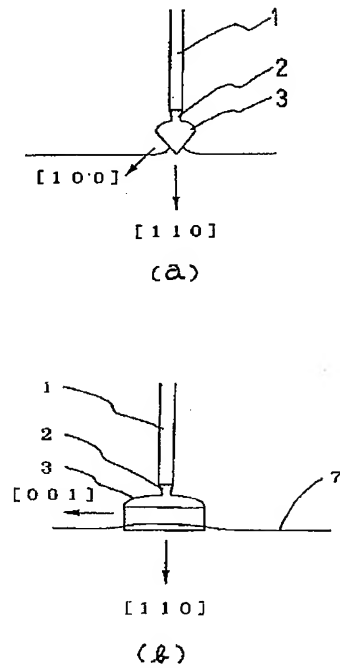
【図3】



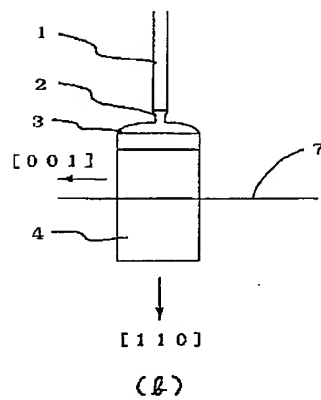
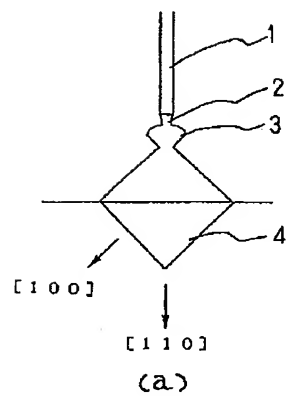
【図5】



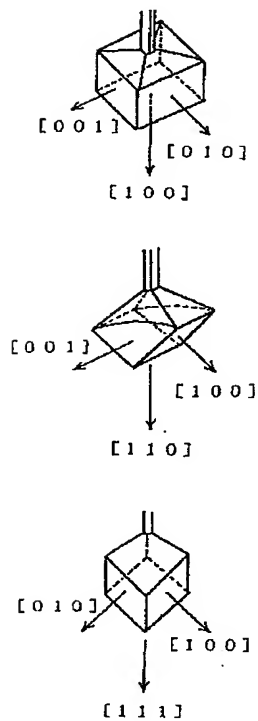
【図6】



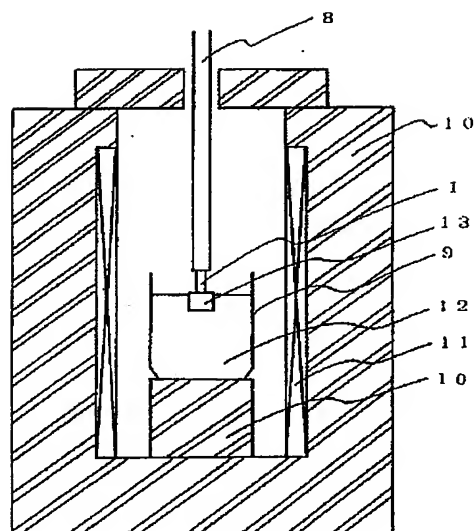
【図7】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 熊谷 博彦
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 平野 正浩
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内